

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-11030

(P2004-11030A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004. 1. 15)

(51) Int.Cl.⁷

D06M 15/55
C08J 5/10
C08K 9/08
C08L 101/00
D06M 13/513

F I

D06M 15/55
C08J 5/10
C08J 5/10
C08K 9/08
C08L 101/00

C08J 5/10

C E R
C E Z

テーマコード(参考)

4 F O 7 2
4 J O O 2
4 L O 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-161664 (P2002-161664)

(22) 出願日

平成14年6月3日 (2002. 6. 3)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チョップド炭素繊維束及びその製造方法、チョップド炭素繊維束用水系サイズ剤、並びに熱可塑性樹脂組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】 形態安定性に優れ、繊維強化複合材製造時の取り扱い性に優れ、経済性に優れたチョップド炭素繊維束を提供する。

【解決手段】 本発明のチョップド炭素繊維束は、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂(A)を付着乾燥させた炭素繊維束に対して、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂(B)とシランカップリング剤(C)とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させてなり、前記炭素繊維束に対する成分(A)の付着量が0.1~2.0質量%であると共に、前記サイズ剤において、水以外の総成分量100質量%に対して、成分(B)の配合量が70~99質量%、成分(C)の配合量が1.0~10質量%であり、成分(A)付着後の前記炭素繊維束に対する前記サイズ剤の付着量が水以外の成分量で1~5質量%であり、切断時の前記炭素繊維束の含水率が20~50質量%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を付着乾燥させた炭素繊維束に対して、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させてなり、前記炭素繊維束に対する成分（A）の付着量が0.1～2.0質量%であると共に、前記サイズ剤において、水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量が70～99質量%、成分（C）の配合量が1.0～10質量%であり、成分（A）付着後の前記炭素繊維束に対する前記サイズ剤の付着量が水以外の成分量で1～5質量%であり、

切斷時の前記炭素繊維束の含水率が20～50質量%であることを特徴とするチョップド炭素繊維束。

【請求項 2】

成分（B）の100%弾性率が120kgf/cm²以下であることを特徴とする請求項1に記載のチョップド炭素繊維束。

【請求項 3】

前記炭素繊維束の日付が0.8～5g/mであると共に、切斷時の繊維束幅/厚みが3～10であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のチョップド炭素繊維束。

【請求項 4】

水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を付着乾燥させた炭素繊維束に対して、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させるチョップド炭素繊維束の製造方法であって、

前記炭素繊維束に対する成分（A）の付着量を0.1～2.0質量%とすると共に、前記サイズ剤において、水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量を70～99質量%、成分（C）の配合量を1.0～10質量%とし、成分（A）付着後の前記炭素繊維束に対する前記サイズ剤の付着量を水以外の成分量で1～5質量%とし、

切斷時の前記炭素繊維束の含水率を20～50質量%とすることを特徴とするチョップド炭素繊維束の製造方法。

【請求項 5】

皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有すると共に、

水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量が70～99質量%、成分（C）の配合量が1.0～10質量%であることを特徴とするチョップド炭素繊維束用水系サイズ剤。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂と、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のチョップド炭素繊維束とを配合してなり、前記チョップド炭素繊維束の配合量が5～40質量%であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、POM樹脂、ポリプロピレン樹脂、PPS樹脂、PES樹脂、PEI樹脂、ナイロン樹脂、及びこれらのアロイ系樹脂のうちいずれかであることを特徴とする請求項6に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項6又は請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、補強材として用いられるチョップド炭素繊維束及びその製造方法に関するものである。また、チョップド炭素繊維束を製造する際に用いて好適なチョップド炭素繊維束用水系サイズ剤、並びに、チョップド炭素繊維束を用いた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維束は補強材として知られ、これを配合した複合材は繊維強化複合材と称される。

一般に、炭素繊維束には、その取り扱い性や複合材の物性を向上させることを目的に、水溶性又は分散性エポキシ樹脂等を主成分とするサイズ剤を付着させるサイズ処理が施されている。
10

一方、熱可塑性樹脂をマトリクス樹脂とする繊維強化複合材用では、炭素繊維束は、通常5～15mm長に切断されたチョップド炭素繊維束の形態で供されるが、チョップド炭素繊維束の形態とする際にも、集束性を付与するために、マトリクス樹脂に対して適合性のあるサイズ剤を2～5質量%付着させる処理が行われている。例えば、特公昭55-23778号公報には、チョップドガラス繊維用サイズ剤として、特定のポリウレタンイオノマーが開示されており、チョップド炭素繊維束を製造する際のサイズ剤としても利用可能である。

以下、本明細書では、炭素繊維束を製造する際に用いるサイズ剤を「一次サイズ剤」、チョップド炭素繊維束を製造する際に用いるサイズ剤を「二次サイズ剤」と称す。
20

炭素繊維束には毛羽やフライが発生し易く、特にオフライン方式にて得られる炭素繊維束はバラケ易くその取り扱いが難しいことから、炭素繊維束にこれらサイズ剤を付着させることは不可欠である。

【0003】

ここで、チョップド炭素繊維束と熱可塑性樹脂とを混練しペレットを製造するに当たっては、チョップド炭素繊維束が定量的に押出機内に供されることが必要であるが、そのためにはチョップド炭素繊維束の形態安定性が重要である。形態が適切でないと、吐出斑が生じ、炭素繊維含有量斑の原因となり得る。また、一定の押出速度が得られなくなるため、ストランド切れが発生し、ペレットの生産性が大幅に低下する恐れもある。

【0004】

チョップド炭素繊維束の製造方法としては、連続方式も提案されているが（特開2001-214334号公報、特開2000-248432号公報等）、炭素繊維束を一Hボビン等に巻取った後、巻出し切断するオフライン方式が一般的である。オフライン方式では、巻出した炭素繊維束に、熱可塑性樹脂に適合した二次サイズ剤を多量に付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させることにより、製造が行われている（特開平5-261729号公報等）。また、製造するチョップド炭素繊維束の形状としては、ペレット製造時の定量吐出性に優れることから、製造方法によらず、偏平形状が好適であるとされている（特開2001-271230号公報等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

炭素繊維束の補強材としての性能と特性が広く認知されるにつれて、量産対応可能で安価な経済性に優れた炭素繊維束が求められるようになっている。炭素繊維束の量産を実現するには、設備当たり、あるいは時間当たりの製造能力向上が必要であるが、その手段として炭素繊維束の太目付化が提案されている（特開2000-248432号公報等）。

【0006】

しかしながら、チョップド炭素繊維束に太目付化を適用しようとすると、以下のようないふみ合があった。

チョップド炭素繊維束では形態安定性が重要であることを述べたが、太目付になるにつれて、単位束の嵩が大きくなり、サイズ剤の付着の不均一化や束幅拡大による繊維配向に沿った割れ（以下、「繊維割れ」と称す。）が発生しやすくなり、束幅の均一なチョップド
50

炭素繊維束を得ることが難しくなるという問題があった。また、切断工程での処理速度（搬送速度）を上げると、太日付になるにつれて、ガイドやバー等での毛羽発生、巻き付きが多発し、生産性が低下するという問題もあった。また、毛羽発生に起因して、複合化時の工程通過性が悪化する懸念もあった。

【0007】

そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、形態安定性に優れ、繊維強化複合材製造時の取り扱い性に優れ、経済性に優れたチョップド炭素繊維束を得ることが可能な手段を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するべく検討を行った結果、以下のチョップド炭素繊維束及びその製造方法、チョップド炭素繊維束用水系サイズ剤、並びに熱可塑性樹脂組成物及びその成形品を発明するに至った。

【0009】

本発明のチョップド炭素繊維束は、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を付着乾燥させた炭素繊維束に対して、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させてなり、前記炭素繊維束に対する成分（A）の付着量が0.1～2.0質量%であると共に、前記サイズ剤において、水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量が70～99質量%、成分（C）の配合量が1.0～10質量%であり、成分（A）付着後の前記炭素繊維束に対する前記サイズ剤の付着量が水以外の成分量で1～5質量%であり、切断時の前記炭素繊維束の含水率が20～50質量%であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明のチョップド炭素繊維束において、成分（B）の100%弾性率が120kgf/cm²以下であることが好ましい。

また、前記炭素繊維束の目付が0.8～5g/mであると共に、切断時の繊維束幅/厚みが3～10であることが好ましい。

【0011】

また、本発明のチョップド炭素繊維束の製造方法は、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を付着乾燥させた炭素繊維束に対して、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させるチョップド炭素繊維束の製造方法であって、前記炭素繊維束に対する成分（A）の付着量を0.1～2.0質量%と共に、前記サイズ剤において、水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量を70～99質量%、成分（C）の配合量を1.0～10質量%とし、成分（A）付着後の前記炭素繊維束に対する前記サイズ剤の付着量を水以外の成分量で1～5質量%とし、切断時の前記炭素繊維束の含水率を20～50質量%とすることを特徴とする。

【0012】

また、本発明のチョップド炭素繊維束用水系サイズ剤は、皮膜伸度が500%以上の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有すると共に、水以外の総成分量100質量%に対して、成分（B）の配合量が70～99質量%、成分（C）の配合量が1.0～10質量%であることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と、上記本発明のチョップド炭素繊維束とを配合してなり、チョップド炭素繊維束の配合量が5～40質量%であることを特徴とする。また、本発明の成形品は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

以下、本発明について詳細に説明する。

(チョップド炭素纖維束)

本発明のチョップド炭素纖維束は、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を付着乾燥させた炭素纖維束に対して、特定のポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有する水系サイズ剤を付着させ、所定長さに切断した後、乾燥させてなるものである。

【0015】

この本発明のチョップド炭素纖維束においては、「成分（A）」が一次サイズ剤の主成分、「水系サイズ剤」が二次サイズ剤に各々相当し、本発明では、2段階のサイズ処理を行ってチョップド炭素纖維束を得ることを特徴としている。また、本発明で用いる二次サイズ剤自体も新規なものである。

かつては炭素纖維束の製造時に付着させるサイズ剤としてチョップド炭素纖維束製造用のサイズ剤を用い、サイズ剤を1段階で付着させていたこともあったが、サイズ剤の必要性能が異なっていること、チョップド炭素纖維束製造用に合わせて、サイズ剤を変更しなければならないことなどから、サイズ剤を1段階で付着させるのではなく、予め一次サイズ剤を付着、乾燥させた後、チョップド炭素纖維束製造用の別の二次サイズ剤を付着させる2段階サイズ処理が好適である。ここで、一次サイズ剤は炭素纖維基質に影響を与えるものであり、二次サイズ剤は炭素纖維束集合体の凝集特性に影響を与えるものであり、本発明ではこれらサイズ剤として特定のものを用いることが特徴的なものとなっている。

【0016】

<一次サイズ処理工程>

炭素纖維束に一次サイズ剤を付着させる際には、付着量や付着方法、乾燥温度等を適宜選定し、均一に付着させることが重要である。なお、サイズ剤が均一に付着した状態というのは、光学式顕微鏡観察にて、炭素纖維束にサイズ剤が部分的に付着しているのではなく油膜状に均一に付着している状態を言う。

また、この工程においては、炭素纖維束ができるだけ開織された状態でサイズ処理を行うことが均一付着の観点から好ましい。但し、後記するように切断時の束幅／厚みを3以上とすることが好ましいが、この段階における束幅／厚みは3以上である必要はない。また、サイズ処理時の炭素纖維束には実質的に撫りのないことが好ましい。

【0017】

本発明では、一次サイズ剤として、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を主成分とするサイズ剤を用いる。また、水分散性エポキシ樹脂を主成分とするサイズ剤を用いる場合には、乳化剤が添加されたものが好適である。

かかる一次サイズ剤は、炭素纖維基質との親和性や取り扱い性に優れ、少量で炭素纖維束を集束させることができることから、好適である。また、かかる一次サイズ剤で処理された炭素纖維束は、後の二次サイズ処理工程において、ボビンやケンス等からの取り出し性が良好である、ローラへの纖維束の巻き付きが発生しないなど、優れた工程通過性を有するものとなる。また、本発明で用いる二次サイズ剤との濡れ性も良好で、二次サイズ剤の構成成分（ポリウレタン樹脂（B）及びシランカップリング剤（C））との親和性にも優れるため、後の二次サイズ処理工程において、二次サイズ剤を均一に付着させることが可能になる。

【0018】

一次サイズ剤の主成分である水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）としては、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。また、水系で使用できるものであれば変性エポキシ樹脂を用いることもできる。また、1種のエポキシ樹脂を単独で用いる他、2種以上を混合して用いることもできる。また、後の二次サイズ処理工程及び切断工程の作業性、工程通過性等の観点から、エポキシ樹脂は、室温で液状のものと固状のものを併用することがより好ましい。

【0019】

水溶性エポキシ樹脂としては、エチレングリコール鎖の両端にグリシジル基を有するもの

10

20

30

40

50

や、A型、F型、S型等のビスフェノールの両端にエチレンオキサイドが付加されその両端にグリシジル基を有するものなどが挙げられる。また、グリシジル基の代わりに、脂環式エポキシ基を有するものを用いることもできる。水分散性エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、ジシクロペントジエン型エポキシ樹脂(D I C製HP7200等)、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、D P Pノボラック型エポキシ樹脂(J E R製エピコート157S65等)等が挙げられる。また、グリシジル基の代わりに、脂環式エポキシ基を有するものを用いることもできる。

10

また、乳化剤としては、特に限定されるものではないが、アニオン系、カチオン系、ノニオン系などを用いることができる。中でも、二次サイズ剤の主成分(B)がアニオン系又はノニオン系のポリウレタン樹脂であることから、アニオン系又はノニオン系乳化剤が好ましい。また、二次サイズ剤の安定性を阻害しないことから、ノニオン系乳化剤が特に好ましい。

20

【0020】

炭素繊維束100質量%に対する成分(A)の付着量は0.1~2.0質量%が好ましく、0.2~1.2質量%がより好ましい。かかる範囲であれば炭素繊維基質表面を覆う成分(A)の分子層が1~3層程度となり、好適である。

成分(A)の付着量が2質量%を超えると、炭素繊維間に成分(A)粒子が介在してブリッジングが発生し、繊維同士の擬似接着により、繊維間の動きが拘束され、繊維束の広がり性が悪くなり、ひいては繊維束の均一性が損なわれてしまう恐れがある。また、後の工程で付着させる二次サイズ剤の浸透性が阻害され、均一なチョップド炭素繊維束を得ることが難しくなるなど、繊維束としての特性が悪化する恐れもある。一方、付着量が0.1質量%未満では、一次サイズ剤を付着させる効果が発現せず、工程通過性、取り扱い性、二次サイズ剤との親和性に優れた炭素繊維束が得られなくなる恐れがある。

20

【0021】

オフライン方式でチョップド炭素繊維束を製造する場合には、一次サイズ処理後の炭素繊維束を、ボビン巻き取りや、ケンス振り込みにより一旦収納する。その方式は炭素繊維束の総目付や作業性等に応じて適宜選定される。また、オフライン方式の代わりに連続方式を採用しても良い。

30

本発明者は、いずれの方式を採用する場合においても、一次サイズ剤としてエポキシ樹脂系サイズ剤を用いることにより、目付の大小に拘わらず、後の工程において、クリール、ガイドでの巻き付きや、毛羽やフライの発生を抑制でき、太目付チョップド炭素繊維束を安定してかつ高速に処理することができることを見出した。また、後の工程で用いる二次サイズ剤の含浸が極めて容易となり、均一な製品を高収率で製造できることを見出した。

30

【0022】

<二次サイズ処理工程>

次に、以上のように一次サイズ処理した炭素繊維束に対して、二次サイズ剤を付着させる二次サイズ処理を行う。本発明では、この工程において、皮膜伸度が500%以上の二次サイズ剤を用いることを特徴としている。

40

短く切断されたチョップド炭素繊維束にあっては、束幅が広くなると繊維配向に沿って縦割れし易くなり、製造中や製造後の使用時にその形態を維持することが困難な傾向にある。このことは特に太目付炭素繊維束において顕著であるが、本発明者は二次サイズ剤の皮膜形成能に着目した結果、形成される皮膜の強度、特に皮膜伸度が大きい二次サイズ剤を用いることにより、太目付炭素繊維束の形態安定性が効果的に保たれることを見出した。

40

【0023】

二次サイズ剤は繊維間にあって皮膜を形成し、繊維同士を接着させる様に働いていると推察される。そして、二次サイズ処理後、切断工程を経て得られるチョップド炭素繊維束においては、フィラメントの絡み合いと二次サイズ剤の凝集力で集束された状態となってい

50

ると思われる。また、本発明者は、纖維長の短いショップド炭素纖維束にあっては、その集束力は、フィラメントの絡み合いよりも、サイズ剤の凝集力による纖維間の擬似接着によるところが大きいと考えた。そして、このような点に着目して検討を行った結果、二次サイズ剤の皮膜伸度が小さいと、炭素纖維束の切断工程及び乾燥工程において衝撃性のせん断力が掛かり、縦割れや毛羽が発生しやすくなり、二次サイズ剤の皮膜伸度が大きい程これらの問題が生じ難くなることを見出した。

【0024】

また、二次サイズ剤の主成分としては、具体的には、水系で使用でき、皮膜伸度（破断伸度）が500%以上と高く、皮膜弹性率が比較的小さい水性ポリウレタン樹脂（B）が最適であることを見出した。皮膜伸度が500%以上であると、高い纖維割れ防止性能が得られる。また、皮膜伸度は600%以上であることがより好ましい。また、皮膜の100%弹性率が 120 kg f/cm^2 以下であることが好ましく、 70 kg f/cm^2 以下であることがより好ましい。皮膜の100%弹性率が 120 kg f/cm^2 以下であれば、炭素纖維束の切断工程及び乾燥工程における炭素纖維の縦割れをより効果的に抑制することができる。

【0025】

ここで、水性ポリウレタン樹脂（B）としては、エーテル系、エステル系、カーボネート系、アジペート系等を特に制限なく用いることができる。また、水溶性あるいは分散性（水エマルジョン系）のいずれを用いても良い。

また、分散性としては、自己乳化タイプ、乳化剤を含む強制乳化タイプのいずれを用いても良い。

自己乳化タイプのポリウレタン樹脂（B）としては、ポリウレタン樹脂中に水との親和性を有するエチレンオキサイドブロックを導入したノニオン系タイプや、アニオン性官能基を導入したアニオン系タイプ、これらの両方を合わせ持つノニオン／アニオン共存系タイプ等が挙げられる。本発明では、二次サイズ剤にシランカップリング剤（C）を添加することから、シランカップリング剤（C）の凝集を抑制し、エマルジョン安定性に優れるノニオン系あるいはノニオン／アニオン共存系タイプが特に好適である。

強制乳化タイプに用いる乳化剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系のいずれを用いても良いが、一般的なウレタン系乳化剤であるノニオン系あるいはアニオン系が好適である。また、本発明では、二次サイズ剤に、シランカップリング剤（C）を添加することから、ノニオン系あるいはノニオン／アニオン共存系が、シランカップリング剤の凝集を抑制し、エマルジョン安定性が良好な点から特に好適である。

また、ポリウレタン樹脂の中でも無黄変性タイプを用いることが、成形品の耐候性向上の点から好ましい。

【0026】

また、二次サイズ剤を調製する際には、ポリウレタン樹脂水溶液あるいは分散溶液（以下、単にポリウレタン溶液と称す。）を原料に用いることが好ましいが、ポリウレタン溶液中には、エポキシ樹脂と反応性を有する官能基を持つ成分を極力減じておくことが好ましい。これは、一次サイズ処理により、炭素纖維束表面に付着させたエポキシ樹脂との反応性を制御するためである。アミノシランカップリング剤等を用いることにより、炭素纖維束の表面に存在するエポキシ樹脂等を一部架橋させ、集束性を向上できることは公知であり、本発明においても採用可能である。しかしながら、サイズ剤中に、不定量の反応性官能基を有する成分が存在することは、架橋反応の制御を阻害する恐れがあるため、好ましくない。

かかるポリウレタン溶液としては、大日本インキ化学製の水性ウレタン樹脂ハイドランシリーズ（HW-301、311、312B、337、111、112、920、930、935、940、AP-70、ボンディック1940NS、2210）、吉村油化学製ユカレジンU-004、007、009、バイエル製インプラニールDLS等が挙げられる。

【0027】

10

20

30

40

50

また、二次サイズ剤において、成分（B）の配合量（ポリウレタン溶液を原料として用いる場合には、該溶液中のポリウレタン樹脂成分量）は、二次サイズ剤の水以外の総成分量100質量%に対して、70～99質量%であることが好ましい。

これは、水性ポリウレタン樹脂成分が、炭素纖維束の集束性の中的役割を果たしていることによるもので、その配合量が70質量%未満では、十分な集束性を付与することができず、99質量%を超えると、樹脂との接着性を向上させる添加剤量が不十分となる恐れがある。

【0028】

また、本明細書において、ポリウレタン溶液の皮膜性能は、以下のようにして測定するものとする。
10

まず、ガラス板上にポリウレタン溶液を薄く伸ばしながら塗布し、室温にて20時間放置して予備乾燥させ、引き続き140℃で5分間乾燥させて、膜厚100～500μmの皮膜をガラス板上に形成する。この皮膜から100mm長×20mm幅の試験片を切出し、室温にて、引張り速度を300mm/minとして、伸度及び100%弾性率を測定する。
。

【0029】

また、本発明では、二次サイズ剤に、上記成分（B）の他、所定量のシランカップリング剤（C）を配合することを特徴としている。また、1種のシランカップリング剤を単独で用いる他、2種以上を混合して用いることもできる。

成分（C）としては、シランカップリング剤の中でも、特にエポキシシラン系、アミノシラン系、ビニルシラン系が好適である。エポキシシラン系において、シラン化合物のエポキシ基としては、グリシジル基、脂環式エポキシ基等が好適であり、かかるシランカップリング剤としては、日本ユニカ（株）製のA-186、A-187、AZ-6137、AZ-6165等が具体的に挙げられる。また、アミノシラン系としては、1級アミン、2級アミンあるいはその双方を有するものが挙げられ、日本ユニカ（株）製のA-1100、A-1110、A-1120、Y-9669、A-1160等が具体的に挙げられる。また、ビニルシラン系としては、ビニル基、メタクリル基を有するものが挙げられ、日本ユニカ（株）製のA-151、A-171、A-172、A-2171、A-174、Y-9936、AZ-6134等が具体的に挙げられる。
20

【0030】

シランカップリング剤はガラス纖維強化複合材の処理に利用されているが、本発明者は、熱可塑性樹脂をマトリクス樹脂とする炭素纖維強化複合材においても、界面接着力を向上させ、機械物性に優れた複合材を得るのに非常に有効であることを見出した。なお、ガラス纖維強化複合材においては、ガラス纖維基質との親和性に有効に働くと考えられているが、炭素纖維強化複合材では、用いるマトリクス樹脂によってその効果の程度が異なることから、炭素纖維基質よりもむしろマトリクス樹脂との相互作用に効いているものと推察される。
30

【0031】

シランカップリング剤（C）の添加量は、二次サイズ剤の水以外の総成分量（総固形分量）100質量%に対して、1.0～10質量%であることが好ましく、2～6質量%であることがより好ましい。添加量が1.0質量%以上であれば、シランカップリング剤（C）の添加による複合材の機械物性向上効果が発現する。一方、10質量%を超えると、シラン化合物のシラン架橋が進行し、纖維束の集束状態が硬く脆弱となり、縦割れが発生しやすくなる恐れがある。
40

【0032】

二次サイズ剤の付着方式は特に限定されるものではなく、二次サイズ剤中にロールの一部を浸漬させ表面転写した後、該ロールに炭素纖維束を接触させて付着させるタッチロール方式、炭素纖維束を直接二次サイズ剤中に浸漬させ、その後必要に応じてニップロールを通して付着量を制御する浸漬方式等が挙げられる。中でもタッチロール方式が好適であり、さらに炭素纖維束を複数のタッチロールに接触させ複数段階で付着させる方式が、
50

付着量や束幅制御の観点から特に好適である。

【0033】

また、一次サイズ処理後の炭素繊維束 100 質量 % に対する二次サイズ剤の付着量が水以外の成分量で 1 ~ 5 質量 % になるように制御することが好ましい。二次サイズ剤の付着量が 1 質量 % 未満では、後の切断工程及び乾燥工程において十分な集束性が得られず、繊維割れや毛羽が発生し、押出機投入時にトラブルが発生する恐れがある。一方、付着量が 5 質量 % を超えると、集束力が強くなるため後の工程の通過性は良好となるものの、押出機内での樹脂への均一な分散が難しくなり、成形品の外観不良や、分散斑による機械物性の低下を招く恐れがある。

【0034】

<切断工程>

以上のようにして、炭素繊維束に二次サイズ剤を付着させた後、引き続き湿潤状態にある炭素繊維束を切断し、チョップド炭素繊維束の形態とする。

本発明における切断工程は、水を含む二次サイズ剤の表面張力による炭素繊維の集束効果と、切断時の衝撃性のせん断力を湿潤状態の柔軟な状態で吸収して繊維割れを防ぐことを利用したものである。

【0035】

切断時の炭素繊維束の湿潤状態は、含水率で 20 ~ 50 質量 % が好ましく、25 ~ 40 質量 % がより好ましい。含水率が 20 質量 % 未満では、切断時に繊維割れや毛羽が発生しやすくなる恐れがある。また、含水率が 50 質量 % を超えると、繊維表面に水が過剰に付着した状態となるため、水の表面張力により炭素繊維が丸く集束し、切断時にミスカットや刃の日詰まりの発生頻度が高くなる恐れがある。したがって、先の二次サイズ処理工程において、水以外の成分濃度と付着量を調整して処理することにより、続く切断工程において炭素繊維束中の水分量が 20 ~ 50 質量 % に保持されることが重要である。また、同時に、二次サイズ剤の付着量が前述の如く 1 ~ 5 質量 % になるように二次サイズ剤の濃度を調整する必要がある。また、必要に応じて、含水率を調整するために、切断前に水や二次サイズ剤による追加処理を行っても良い。

【0036】

切断方式としては特に制限はないが、ロータリーカッター方式等が好適である。また、切断後の繊維長（チョップド炭素繊維長）としては 2 ~ 15 mm が好ましく、6 ~ 12 mm がより好ましい。ロータリーカッター方式では、用いる装置の歯先間隔を調節することにより切断長を調整することができる。

【0037】

ロータリーカッター方式では繊維束厚みが厚くなり過ぎると切り損じを生じたり、ロータリーカッター方式では繊維束厚みが薄い方が有利である。また、炭素繊維束の日付が 1.5 g / m² の太日付炭素繊維束の場合、炭素繊維束をできるだけ開織させ、繊維束内部まで二次サイズ剤を均一に付着させることが重要である。したがって、ガイドロール、コームガイド、スプレッダー等を用いて、二次サイズ処理工程前後の炭素繊維束の束幅 / 厚みが大きくなるように制御しながら、かつサイズ処理後の炭素繊維束には実質的に撫りの無いように走行させることができが好ましい。

【0038】

すなわち、束幅を極端に狭くして断面円形状又は断面楕円形状にしないこと（全体視棒状にしないこと）、具体的には束幅 / 厚みが 3 以上になるように束幅を制御することが好ましい。束幅 / 厚みが 3 以上であると、ロータリーカッターでの切断工程でのミスカットが顕著に発生する繊維束厚みに達する恐れがない。また、束幅 / 厚みが 10 を超えると、切断時のミスカットは生じ難くなるものの、厚みが薄くなりすぎて切断後に炭素繊維束の縦割れが生じ易くなり、後の工程通過性が悪化する恐れがある。また、太日付炭素繊維束を汎用タイプ並みに薄く広げて切断するには、同時に処理可能な炭素繊維本数が減少し、その減少分を補うためにカッターの幅広化あるいは処理速度の高速化など必要となり、設備

10

20

30

40

50

面の負荷や生産効率の低下を招く恐れがある。したがって、束幅／厚みが3～10となるようにロータリーカッターに付随するガイドの幅を調節し、チョップド炭素纖維束の束幅を制御することが好ましい。なお、当然のことながら太目付炭素纖維束にあっては、炭素纖維幅が広がっており、ロータリーカッターのガイドにおいては、纖維束は折りたたまれた状態となるため、束幅を狭くする方向に調整することになる。

【0039】

<乾燥工程>

次に、切断後のチョップド炭素纖維束を乾燥する。乾燥方法としては熱風乾燥法等が挙げられる。また、熱風乾燥法を採用する場合、水分の蒸発効率を向上させると共に、チョップド炭素纖維束同士の接着を防止するために、振動させた状態で移送しながら乾燥を行うことが好ましい。なお、乾燥時の振動が強すぎると、纖維割れが発生し易くなり、束幅／厚みが3未満のチョップド炭素纖維束の割合が多くなる。又、振動が弱すぎると、纖維同士の擬似接着が起り、団子状になってしまう。したがって、適切な振動条件に設定する必要がある。また、細分化されたチョップド炭素纖維を振るい落とすだけでなく、熱風の通りを良くするために、メッシュ振動板上を移送させながら、振動乾燥することがより好ましい。また、乾燥効率を向上させるために、赤外線放射などの補助手段を併用しても良い。

以上のようにして本発明のチョップド炭素纖維束が完成する。

【0040】

本発明チョップド炭素纖維束及びその製造方法によれば、形態安定性に優れ、纖維強化複合材製造時の取り扱い性に優れたチョップド炭素纖維束を提供することができる。本発明は特に、日付が1.5g/m超の太目付チョップド炭素纖維束に対して有効であり、その製造工程の安定化、高品質化を実現することができ、量産対応可能で安価な経済性に優れたチョップド炭素纖維束を提供することができる。

【0041】

<熱可塑性樹脂組成物、成形品>

本発明のチョップド炭素纖維束を熱可塑性樹脂と混練することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。ここで、本発明のチョップド炭素纖維束を押出機に供給し熱可塑性樹脂と混練してペレット化し、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるペレットを得ることが好ましい。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を射出成形法等の公知の成形法により成形することにより、本発明の成形品（纖維強化複合材）を提供することができる。

【0042】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を調製するに当たっては、組成物の総量100質量%に対して、本発明のチョップド炭素纖維束の配合量を5～40質量%とすることが好ましい。本発明のチョップド炭素纖維束の配合量を5質量%以上とすることにより、チョップド炭素纖維束の添加による成形品の機械物性向上効果が顕著に発現する。また、40質量%を超えると、それ以上の効果が得られないと共に、ペレット製造時の工程安定性が低下し、ペレットの纖維含有量斑などが生じ、成形品の品質安定性が悪化する恐れがある。

【0043】

本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、二次サイズ剤の主成分であるポリウレタン樹脂（B）との親和性の観点から、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、POM樹脂、ポリプロピレン樹脂、PPS樹脂、PES樹脂、PEI樹脂、ナイロン樹脂、及びこれらのアロイ系樹脂のうちいずれかが好ましい。

【0044】

本発明の熱可塑性樹脂組成物及び成形品は、本発明のチョップド炭素纖維束を用いて得られたものであるので、機械物性に優れると共に、生産性、経済性に優れたものとなる。

【0045】

【実施例】

次に、本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

10

20

30

40

50

【0046】

(実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 7)

<チョップド炭素繊維束の製造>

ポリアクリル繊維を原料とする 1 2 0 0 0 本又は 5 0 0 0 0 本のフィラメントよりなる市販の炭素繊維束を用い、以下のようにしてチョップド炭素繊維束を製造した。

はじめに、原料の炭素繊維束に一次サイズ剤を付着させる一次サイズ処理を行い、乾燥後、ボビンに巻取り連続炭素繊維束を得た。一次サイズ剤としては以下の組成のエポキシ系サイズ剤を調製し用いた。なお、比較例 4 では、この処理を行わず、次の工程に進めた。

主剤

- ・ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート 828」 50 質量部
- ・ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート 1001」 30 質量部

乳化剤

- ・旭電化（株）製「プルロニック F88」 20 質量部

次に、開織バーと炭素繊維幅規制バーとを複数回交互に通過させ、所定の炭素繊維幅とした後、二次サイズ剤を付着させる二次サイズ処理を行った。二次サイズ剤としては 6 種類のサイズ剤 a ~ f を調製して用いた。各二次サイズ剤の組成及び物性を表 1 に示す。なお、使用に当たっては水分量を調整し、二次サイズ剤濃度を調整した。また、二次付着剤を付着させる方式としては、下記のいずれかを採用した。

タッチロール方式：二次サイズ剤槽にロールの一部を浸漬し、ロール表面に転写した後、該ロール表面に炭素繊維束を接触させることにより二次サイズ処理を行った。なお、2 個のタッチロールを用い、炭素繊維束の表裏 2 面に対して塗布を実施した。

浸漬方式：二次サイズ剤槽中に、2 個のロールを介して炭素繊維束を直接浸漬することにより、一次サイズ処理を行った。なお、浸漬後にニップロールによる処理は行わなかった。

【表 1】

| 二次サイズ剤の種類 | a | b | c | d | e | f |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリウレタン樹脂(B)溶液 | | | | | | |
| 種類 | HW-930 | HW-920 | HW-930 | HW-980 | HW-930 | HW-930 |
| イオン性 | ノンイオノン | アノイオン | ノンイオノン | アノイオン | ノンイオノン | ノンイオノン |
| 皮膜伸度(%) | 600 | 800 | 600 | 220 | 600 | 600 |
| 100% 弹性率(kgf/cm ²) | 20 | 10 | 20 | 132 | 20 | 20 |
| 水性ポリウレタン成分量(質量%) | 97 | 95 | 97 | 97 | 100 | 85 |
| シランカップリング剤(C) | | | | | | |
| 種類 | A-187 | A-187 | A-1100 | A-187 | — | A-187 |
| 添加量(質量%) | 3 | 5 | 3 | 3 | — | 15 |

表 1において、各略号は以下のポリウレタン樹脂溶液又はシランカップリング剤を示す。

HW-930：大日本インキ化学製「水性ウレタン樹脂ハイドランシリーズ HW-930」

HW-920：大日本インキ化学製「水性ウレタン樹脂ハイドランシリーズ HW-920」

HW-980：大日本インキ化学製「水性ウレタン樹脂ハイドランシリーズ HW-980」

10

20

30

40

50

A - 1 8 7 : 日本ユニカー(株) 製「エポキシシラン系シランカップリング剤 A - 1 8 7」

A - 1 1 0 0 : 日本ユニカー(株) 製「アミノシラン系シランカップリング剤 A - 1 1 0 0」

また、表1において、「水性ポリウレタン成分量」は、水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂純成分の、二次サイズ剤の水以外の総成分量100質量%に対する配合量(質量%)、「シランカップリング剤の添加量」は、シランカップリング剤純成分の、二次サイズ剤の水以外の総成分量に対する添加量(質量%)を意味する。

次に、ロータリーカッターを用いて炭素繊維束を所定長さに切断し、最後に、床振動式熱風乾燥炉に連続的に投入し、200℃にて乾燥させることにより、チョップド炭素繊維束を得た。なお、比較例7では、乾燥後に切断を行った。
10

【0047】

<ペレット及び成形品の製造>

得られたチョップド炭素繊維束と熱可塑性樹脂とをサイドフィード式30mmベント二軸押出機にて溶融混合してストランド状に押出し、水冷後、ペレット状に切断しペレットを得た。該ペレットを充分乾燥させた後射出成形機にて成形し成形品(繊維強化複合材)を得た。また、この成形品の力学的特性として、引張り物性と曲げ物性を、各々JIS K 7113、JIS K 7203に準拠し測定した。

【0048】

各実施例、比較例において用いた原料の炭素繊維束及びその物性、二次サイズ剤の種類及びその濃度と乳化安定性、二次サイズ剤の付着方式、切断後の繊維長さ(チョップド炭素繊維束の繊維長)を表2、表3に示す。
20

また、原料の炭素繊維束のストランド物性、一次サイズ剤の付着量、二次サイズ剤の付着量、二次サイズ処理後の炭素繊維束の物性、二次サイズ処理工程の工程通過性、切断時の含水率、切断工程の工程通過性、得られたチョップド炭素繊維束の外観を評価した結果を表2、表3に合わせて示す。なお、炭素繊維束のストランド物性は、JIS R 7601に準拠し測定した。また、サイズ剤の付着量は、JIS R 7601の抽出法に準拠し測定した。

また、ペレット製造時に用いた熱可塑性樹脂の種類及びチョップド炭素繊維束の配合量、押出機投入状況、成形品の評価結果を表2、表3に合わせて示す。
30

【0049】

【表2】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 炭素繊維束 | | | | | |
| 種類 | TR30S | TR30L | TR30S | TR30L | TR30L |
| フィラメント数 | 12000 | 50000 | 12000 | 50000 | 50000 |
| 目付(g/m) | 0.80 | 3.40 | 0.80 | 3.40 | 3.40 |
| ストラント [®] 強度(MPa) | 4500 | 4400 | 4500 | 4400 | 4400 |
| ストラント [®] 弾性率(GPa) | 240 | 235 | 240 | 235 | 235 |
| 一次サイズ [®] 処理工程 | | | | | |
| 一次サイズ [®] 剤の付着量(質量%) | 1.0 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| 二次サイズ [®] 処理工程 | | | | | |
| 二次サイズ [®] 剤の種類 | a | a | a | b | c |
| 二次サイズ [®] 剤濃度(質量%) | 6.0 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| 二次サイズ [®] 剤の乳化安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 付着方式 | タッセル | タッセル | タッセル | タッセル | タッセル |
| 二次サイズ [®] 剤の付着量(質量%) | 2.5 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 2.3 |
| 処理後の束幅(mm) | 8 | 20 | 8 | 20 | 20 |
| 処理後の束幅/厚み(比) | 4 | 6 | 4 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 切断工程 | | | | | |
| 切断時の含水率(質量%) | 42 | 35 | 38 | 35 | 35 |
| 切断後の繊維長(mm) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| ショット [®] 炭素繊維束の外観 | 割れなし | 割れなし | 割れなし | 割れなし | 割れなし |
| ペレット製造 | | | | | |
| 熱可塑性樹脂の種類 | TC-7F | TC-7F | PC | TC-7F | TC-7F |
| 炭素繊維束の配合量(質量%) | 30 | 30 | 20 | 30 | 30 |
| 押出機投入状況 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 成形品の評価結果 | | | | | |
| 引張り破断強度(MPa) | 150 | 160 | 170 | 150 | 140 |
| 曲げ強さ(MPa) | 240 | 250 | 250 | 240 | 250 |
| 曲げ弾性率(MPa) | 18600 | 18000 | 11300 | 17500 | 18500 |

10

20

30

40

【0050】

【表3】

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 |
|-----------------|-------------------|-------|--------|------------------------|------------------------|-------|-------|
| 炭素繊維束 | | | | | | | |
| 種類 | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S |
| フィラメント数 | 12000 | 12000 | 50000 | 50000 | 50000 | 50000 | 50000 |
| 自付(g/m) | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| ストラット強度(MPa) | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 |
| ストラット弾性率(GPa) | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| 一次サイズ処理工程 | | | | — | | | |
| 一次サイズ剤の付着量(質量%) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 二次サイズ処理工程 | | | | | | | |
| 二次サイズ剤の種類 | d | e | a | a | a | f | a |
| 二次サイズ剤濃度(質量%) | 6.0 | 6.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 二次サイズ剤の乳化安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 付着方式 | タッパール | タッパール | 浸漬式 | タッパール | タッパール | タッパール | タッパール |
| 二次サイズ剤の付着量(質量%) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 処理後の束幅(mm) | 8 | 8 | 4 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 処理後の束幅/厚み(比) | 4 | 4 | 断面略円形状 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | ロール上に毛羽付着 ・ 巻き付き | ロール上に毛羽付着 ・ 巻き付き | 良好 | 良好 |
| 切断工程 | | | | | | | |
| 切断時の含水率(質量%) | 42 | 42 | 83 | 34 | 25 | 25 | 乾燥後切断 |
| 切断後の繊維長(mm) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | ミカット多発 | ミカット多発 | ミカット多発 | 良好 | 裁断不可 |
| ショップド炭素繊維束の外観 | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 割れなし | 割れなし | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 硬い集束 | — |
| レット製造 | | | | | | | |
| 熱可塑性樹脂の種類 | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | — |
| 炭素繊維束の配合量(質量%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | — |
| 押出機投入状況 | 滞留あり | 良好 | 良好 | 滞留あり | 滞留あり | 良好 | — |
| 成形品の評価結果 | | | | | | | |
| 引張り破断強度(MPa) | 140 | 130 | 100 | 110 | 100 | 70 | — |
| 曲げ強さ(MPa) | 220 | 200 | 150 | 170 | 160 | 120 | — |
| 曲げ弾性率(MPa) | 18000 | 18000 | 15000 | 15000 | 15000 | 1000 | — |

なお、表2、表3において、各略号は以下のものを示す。

TR30S：三菱レイヨン社製炭素繊維束「パイロフィルTR30S」

TR30L：三菱レイヨン社製炭素繊維束「パイロフィルTR30L」

TC-7F：三菱レイヨン社製ポリカーボネートとABSのアロイ樹脂「ダイヤアロイTC-7F」

PC：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製ポリカーボネート「ノバレックス

10

20

30

40

50

7025A】

また、表2、表3において、「二次サイズ剤濃度」は、二次サイズ剤総量に対する水以外の総成分量（質量%）、ペレット製造時の「炭素繊維束の配合量」は、ペレット中のチョップド炭素繊維束の配合量（質量%）を意味する。

【0051】

表2、表3に示すように、水溶性又は水分散性エポキシ樹脂（A）を主成分とする一次サイズ剤を用い、サイズ剤付着量が0.6～1.0質量%となるように一次サイズ処理を行い、次いで、皮膜伸度が600～800%、100%弾性率が10～20kgf/cm²の水溶性又は水分散性ポリウレタン樹脂（B）とシランカップリング剤（C）とを含有すると共に、水以外の総成分量100質量%に対する成分（B）の配合量が95～97質量%であり、成分（C）の添加量が3～5質量%の二次サイズ剤を用い、サイズ剤付着量が2.3～2.5質量%となるように二次サイズ処理を行った後、切断し、乾燥させてチョップド炭素繊維束を製造した実施例1～5においては、一次サイズ処理工程や切断工程に何ら問題はなく、工程通過性が極めて良好であった。また、得られたチョップド炭素繊維束は、繊維割れ等の外観不良がなく、形態安定性に優れ、繊維強化複合材製造時の取り扱い性に優れたものであった。

さらに、熱可塑性樹脂と得られたチョップド炭素繊維束を混合すると共に、チョップド炭素繊維束の配合量を20～30質量%とすることにより、引張り破断強度が140～170MPaと高く、曲げ強さが240～250MPaと高く、曲げ弾性率が11300～18600MPaと高く、力学的特性に優れた繊維強化複合材を得ることができた。また、熱可塑性樹脂とチョップド炭素繊維束とを混練する際の、押出機への投入も何ら問題がなく良好であった。

特に、実施例2、4、5では、目付が1.5g/m超の太目付炭素繊維束を用いて製造を行ったにもかかわらず、このような良好な結果が得られ、本発明は太目付炭素繊維束に対しても好適であることが判明した。

【0052】

これに対して、皮膜伸度が500%未満、100%弾性率が120kgf/cm²超のポリウレタン樹脂を主成分とする一次サイズ剤を調製し、一次サイズ処理を行った比較例1では、得られたチョップド炭素繊維束には繊維割れや毛羽が観察され、形態安定性が不良であった。また、熱可塑性樹脂とチョップド炭素繊維束とを混練する際の押出機への投入時に滞留が見られた。

また、シランカップリング剤（C）を添加せずに一次サイズ剤を調製し、一次サイズ処理を行った比較例2では、得られた繊維強化複合材は、引張り破断強度及び曲げ強さが低く、力学的特性が不良であった。

また、切断時の含水率を50質量%超とした比較例3では、切断時の繊維束形状が断面略円形状（束幅/厚みが略1）となり、切断工程において、ミスカットが多発した。また、得られた繊維強化複合材は、引張り破断強度及び曲げ強さが低く、力学的特性が不良であった。

【0053】

また、一次サイズ処理を行わなかった比較例4、及び一次サイズ剤の付着量を2.0質量%超とした比較例5では、二次サイズ処理工程において、ロール上への毛羽付着、巻き付きが見られ、切断工程ではミスカットが多発した。また、得られたチョップド炭素繊維束には繊維割れや毛羽が観察され、形態安定性も不良であった。また、熱可塑性樹脂とチョップド炭素繊維束とを混練する際の押出機への投入時には滞留が見られた。また、得られた繊維強化複合材は、引張り破断強度及び曲げ強さが低く、力学的特性が不良であった。

また、一次サイズ剤の付着量を2.0質量%超とし、水以外の総成分量に対する成分（C）の配合量が10質量%超の一次サイズ剤を調製し、一次サイズ処理を行った比較例6では、得られたチョップド炭素繊維束には著しく硬い集束が見られ、得られた繊維強化複合材は曲げ弾性率が著しく低く、また、引張り破断強度及び曲げ強さも低く、力学的特性が不良であった。

10

20

30

40

50

また、一次サイズ剤の付着量を2.0質量%超とし、二次サイズ処理を行った後、乾燥させてから切断を行った比較例7では、乾燥後に纖維束が断面略円形状となり、炭素纖維束の切断ができなかった。

【0054】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、形態安定性に優れ、纖維強化複合材製造時の取り扱い性に優れ、経済性に優れたチップド炭素纖維束を得ることが可能な手段を提供することができる。本発明は特に、目付が1.5g/m超の太目付炭素纖維束に対して好適であり、その製造工程の安定化、高品質化を実現することができる。

フロントページの続き

| | | |
|----------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. C1. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| D O 6 M 15/513 | D O 6 M 13/513 | |
| D O 6 M 15/564 | D O 6 M 15/513 | |
| | D O 6 M 15/564 | |

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 杉浦 直樹

愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72)発明者 福島 昭彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72)発明者 大林 美奈

広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB10 AB22 AC05 AC06 AC08 AD04 AD41 AD44
AD46 AD52 AK04 AK15 AK16
4J002 BB111 BB151 BC061 CB001 CG001 CL001 CN001 DA016 FA046 FB096
FB276 FD016
4L033 AA09 AB03 AC11 AC15 BA96 BA98 BA99 CA47 CA49 CA50

DERWENT-ACC-NO: **2004-319974**

DERWENT-WEEK: **200430**

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Chopped carbon fiber bundle used as reinforcing material, is formed using sizing compound which has water-dispersible epoxy resin, polyurethane resin and silane coupling agent with preset compounding quantity**

INVENTOR: **FUKUSHIMA A; OBAYASHI M ; SUGIURA N**

PATENT-ASSIGNEE: **MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]**

PRIORITY-DATA: **2002JP-161664 (June 3, 2002)**

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|------------------------|-------------------------|-----------|
| JP 2004011030 A | January 15, 2004 | JA |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL- DATE |
|----------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------|
| JP2004011030A | N/A | 2002JP- 161664 | June 3, 2002 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|--------------------------|
| CIPP | C08J5/10 20060101 |

| | |
|------|---------------------|
| CIPS | C08K9/08 20060101 |
| CIPS | C08L101/00 20060101 |
| CIPS | D06M13/513 20060101 |
| CIPS | D06M15/513 20060101 |
| CIPS | D06M15/55 20060101 |
| CIPS | D06M15/564 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: **JP 2004011030 A**

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A chopped carbon fiber bundle is formed using water soluble or aqueous sizing compound which has water-dispersible epoxy resin (A), polyurethane resin (B) and silane coupling agent (C). The compounding quantity of resin (B) and coupling agent are 70-99 mass% and 1-10 mass%, respectively. The adhesion amount of sizing compound (after adhering compound (A)) to carbon fiber bundle is 1-5 mass%.

DESCRIPTION - A chopped carbon fiber bundle is obtained by adhering water soluble or aqueous sizing compound (primary sizing compound) which has water-dispersible epoxy resin (A) as main component, polyurethane resin (B) and silane coupling agent (C) (secondary sizing compound) to carbon fiber bundle, drying the film and cutting the film to preset length. The elasticity of the film formed using the formed using secondary sizing compound is 500% or more. The adhesion amount of resin (A) with respect to the carbon fiber bundle is 0.1-2 mass%. The compounding quantity of resin (B) and coupling agent are 70-99 mass% and 1-10 mass%, with respect to the 100 mass% total amount of components other than water. The adhesion amount of sizing compound (after primary size processing) with respect to carbon fiber bundle is 1-5 mass% in an amount of components other than water. The moisture content of the carbon fiber bundle at the time of cutting is 20-50 mass%.
INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) manufacture of chopped carbon fiber bundle;**
- (2) aqueous sizing compound for chopped carbon fiber bundles;**
- (3) thermoplastic resin composition; and**
- (4) molded product.**

USE - As reinforcing material.

ADVANTAGE - The fiber bundle has excellent shape stable property, handling at the time of fiber reinforcement composite material manufacture and economical efficiency. Stabilization of the manufacturing process and increasing quality of the fiber bundle are enabled.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Properties: 100% elasticity of polyurethane resin is less than 120 kgf/cm². The fabric weight of the carbon fiber bundle is 0.8-5 g/m. The fiber bundle width/thickness at the time of cutting the film is 3-10. **Preferred Resin:** The thermoplastic resin is polycarbonate resin, acrylonitrile butadiene styrene copolymer resin, acrylonitrile styrene resin, polyoxymethylene resin, polypropylene resin, polyphenylene sulfide resin, polyethylene sulfide resin, polyethylene imide resin, nylon and alloy type resin.

TITLE-TERMS: **CHOP CARBON BUNDLE REINFORCED MATERIAL FORMING SIZE COMPOUND WATER DISPERSE EPOXY RESIN POLYURETHANE SILANE COUPLE AGENT PRESET QUANTITY**

DERWENT-CLASS: **A28 A87 F06**

CPI-CODES: **A05-A01B; A05-G01B; A08-M01B; A08-M01D;
A08-R03A; A12-S08C; A12-S08E; F01-H06A; F03-D;**

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: **Polymer Index [1.1] 2004 ;
S9999 S1434; H0317;
P0862 P0839 F41 F44 D01
D63;**

**Polymer Index [1.2] 2004 ;
G0475 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D83 F12 R00817 395;
G0828 G0817 D01 D02
D12 D10 D51 D54 D56
D58 D84 R00806 129411;
G0102 G0022 D01 D02
D12 D10 D19 D18 D31
D51 D53 D58 D76 D88
R00708 368; S9999
S1434; H0317; H0033
H0011; P0328; P1741;
P0088; P0191;**

**Polymer Index [1.3] 2004 ;
G0102 G0022 D01 D02
D12 D10 D19 D18 D31
D51 D53 D58 D76 D88
R00708 368; G0475
G0260 G0022 D01 D12
D10 D26 D51 D53 D58
D83 F12 R00817 395;
S9999 S1434; H0317;
H0022 H0011; P1741;
P0088; P0157;**

**Polymer Index [1.4] 2004 ;
S9999 S1434; H0317;**

**P1887 P0248 P0226 D01
D10 D11 F24;**

**Polymer Index [1.5] 2004 ;
G0044 G0033 G0022 D01
D02 D12 D10 D51 D53
D58 D83 R00964 1145;
S9999 S1434; H0317;
H0000; H0011*R; P1150;
P1343;**

**Polymer Index [1.6] 2004 ;
D19 D18 D31 D76 D50
D86 F00; S9999 S1434;
H0317; P1478 P1467
H0293 F00 D01 D18;**

**Polymer Index [1.7] 2004 ;
D11 D10 D50 D82 F00;
S9999 S1434; H0317;
P1467*R F00 D01;**

**Polymer Index [1.8] 2004 ;
G1650 G1649 D01 D23
D22 D31 D41 D50 D73
D82 F08 F07 F97 R01176
1606; S9999 S1434;
H0317; H0000; P0055;
P1116 P1105 D01 D10
F07;**

**Polymer Index [1.9] 2004 ;
S9999 S1434; H0317;
P0635*R F70 D01;**

**Polymer Index [1.10]
2004 ; K9892; K9745*R;
ND04;**

Polymer Index [1.11]
2004 ; D00 D09 C* 4A
R05086 200716; A999
A419; S9999 S1092
S1070; B9999 B4842
B4831 B4740; B9999
B5243*R B4740;

Polymer Index [1.12]
2004 ; Si 4A; A999 A771;
A999 A033;

Polymer Index [2.1] 2004 ;
A999 A782; A999 A033;
P0464*R D01 D22 D42
F47;

Polymer Index [2.2] 2004 ;
B9999 B3430 B3372;

Polymer Index [2.3] 2004 ;
B9999 B3521*R B3510
B3372;

Polymer Index [3.1] 2004 ;
A999 A782; A999 A033;
P1592*R F77 D01;

Polymer Index [3.2] 2004 ;
B9999 B3521*R B3510
B3372;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: **2004-121490**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-011030

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl. D06M 15/55
C08J 5/10
C08K 9/08
C08L101/00
D06M 13/513
D06M 15/513
D06M 15/564

(21)Application number : 2002-161664 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.2002 (72)Inventor : SUGIURA NAOKI
FUKUSHIMA AKIHICO
OBAYASHI MINA

(54) CHOPPED CARBON FIBER BUNDLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME,
AQUEOUS SIZING AGENT FOR CHOPPED CARBON FIBER BUNDLE AND
THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chopped carbon fiber bundle having excellent shape stability, handleability during production of a fiber-reinforced composite material and further excellent economical efficiency and a molded product thereof.

SOLUTION: The chopped carbon fiber bundle is obtained by applying an aqueous sizing agent comprising a water-soluble or a water-dispersible polyurethane resin (B) having $\geq 500\%$ film elongation and a silane coupling agent (C) to a carbon fiber bundle to which a water-soluble or a water-dispersible epoxy resin (A) is applied and dried, cutting the resultant fiber bundle to a prescribed length and then drying the cut fiber bundle. The pickup of the component (A) based on the carbon fiber bundle is 0.1-2.0 mass%. In the sizing agent, the amount of the formulated component (B) is 70-99 mass% and the amount of the formulated component (C) is 1.0-10 mass% based on 100 mass% of the total amount of the components other than water. The pickup of the sizing agent based on the carbon fiber bundle after applying the component (A) is 1-5 mass% expressed in terms of the amount of the components other than the water. The water content of the carbon fiber bundle during cutting

is 20-50 mass%.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a chopped carbon fiber bundle used as a reinforcing member, and a manufacturing method for the same. It uses, when manufacturing a chopped carbon fiber bundle, and it is related with a suitable chopped carbon fiber bundle water-system sizing compound, the thermoplastic resin composition using a chopped carbon fiber bundle, and its mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art]

A carbon fiber bundle is known as a reinforcing member, and the composite which blended this is called fiber reinforcement composite. Generally, size processing to which the main ingredients and a sizing compound are made to adhere aiming at raising the handling nature and physical properties of composite is performed to the carbon fiber bundle. [epoxy resin / water solubility or / water dispersibility]

On the other hand, although a carbon fiber bundle is offered with the gestalt of the chopped carbon fiber bundle usually cut by 5-15-mm length in the object for fiber reinforcement composites which uses thermoplastics as matrix resin, Also when considering it as the gestalt of a chopped carbon fiber bundle, in order to give convergence nature, processing which does 2-5 mass % adhesion of the sizing compound which is conformable to matrix resin is performed. For example, the specific polyurethane ionomer is indicated by JP,55-23778,B as a sizing compound for chopped glass fibers.

It is available also as a sizing compound at the time of manufacturing a chopped carbon fiber bundle.

Hereafter, in this specification, the sizing compound which uses the sizing compound used when manufacturing a carbon fiber bundle when manufacturing a "primary sizing compound" and a chopped carbon fiber bundle is called a "secondary sizing compound."

the carbon fiber bundle which it is easy to generate a fluff and fly in a carbon fiber bundle, and is acquired especially with an offline system -- BARAKE -- easy -- since the handling is difficult, it is indispensable to make these sizing compounds adhere to a carbon fiber bundle.

[0003]

In kneading a chopped carbon fiber bundle and thermoplastics and manufacturing a pellet here, it is required to offer a chopped carbon fiber bundle into an extrusion machine quantitatively, but for that purpose, the shape stability of a chopped carbon fiber bundle is

important. If a gestalt is not suitable, regurgitation spots arise and it can become a cause of carbon fiber content spots. Since a fixed extrusion rate is no longer obtained, it is generated by the strand piece and a possibility of falling substantially also has the productivity of a pellet.

[0004]

As a manufacturing method of a chopped carbon fiber bundle, although the continuous method is also proposed, once rolling round a carbon fiber bundle in a bobbin etc. (JP,2001-214334,A, JP,2000-248432,A, etc.), the offline system ****(ed) and cut is common. In the offline system, manufacture is performed by drying the carbon fiber bundle which ****(ed), after making the secondary sizing compound which suited thermoplastics adhere so much and cutting to predetermined length (JP,5-261729,A etc.). As shape of the chopped carbon fiber bundle to manufacture, since it excels in the fixed-quantity-discharging nature at the time of pellet manufacture, it is not based on a manufacturing method but it is supposed that flat shape is preferred (JP,2001-271230,A etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The carbon fiber bundle excellent in economical efficiency possible [mass production correspondence] and cheap is searched for as the performance and the characteristic as a reinforcing member of a carbon fiber bundle are recognized widely. In order to realize mass production of a carbon fiber bundle, per equipment or the improvement in production capacity of per time is required, but *****-ization of the carbon fiber bundle is proposed as the way stage (JP,2000-248432,A etc.).

[0006]

However, when it was going to apply *****-ization to the chopped carbon fiber bundle, there was the following inconvenience.

Although the chopped carbon fiber bundle described that shape stability is important, ** of the unit bunch became large and met the textiles orientation by uneven-izing of adhesion of a sizing compound, or bunch width expansion as it became ***** -- being divided ("a textiles crack" is called hereafter.) -- it becomes easy to generate and there was a problem that it became difficult to acquire a chopped carbon fiber bundle with uniform bunch width. Fluff generating with a guide, a bar, etc. and coiling round occurred frequently, and there was also a problem that productivity fell as it became *****, when the processing speed (bearer rate) in the cutting process was gathered. It originated in fluff generating and there was also a possibility that the process permeability at the time of composite-izing might get worse.

[0007]

Then, this invention is made in view of this situation, and is a thing.

the purpose is to provide the means which can acquire the chopped carbon fiber bundle which was alike, was excellent, was excellent in the handling nature at the time of fiber reinforcement

composite manufacture, and was excellent in economical efficiency.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

this invention person came to invent the following chopped carbon fiber bundle and a manufacturing method for the same, a chopped carbon fiber bundle water-system sizing compound, a thermoplastic resin composition, and its mold goods, as a result of inquiring in order to solve an aforementioned problem.

[0009]

As opposed to a carbon fiber bundle which a chopped carbon fiber bundle of this invention made carry out adhesion desiccation of water solubility or the water dispersibility epoxy resin (A), A drainage system sizing compound in which coat ductility contains not less than 500% of water solubility or water dispersion polyurethane tesin (B), and a silane coupling agent (C) is made to adhere, After cutting to predetermined length, it makes it come to dry and coating weight of an ingredient (A) to said carbon fiber bundle is 0.1 - 2.0 mass %, and. In said sizing compound, loadings of an ingredient (B) to the total component amount 100 mass % other than water 70 - 99 mass %, Loadings of an ingredient (C) are 1.0 - 10 mass %, and coating weight of said sizing compound to said carbon fiber bundle after the ingredient (A) adhesion is 1 - 5 mass % in component amounts other than water, and it is characterized by water content of said carbon fiber bundle at the time of cutting being 20 - 50 mass %.

[0010]

In a chopped carbon fiber bundle of this invention, it is preferred that the 100% elastic modulus of an ingredient (B) is below 120 kgf/cm².

Eyes of said carbon fiber bundle are 0.8 - 5 g/m, and it is preferred that the fiber bundle width / thickness at the time of cutting are 3-10.

[0011]

A manufacturing method of a chopped carbon fiber bundle of this invention, As opposed to a carbon fiber bundle which carried out adhesion desiccation of water solubility or the water dispersibility epoxy resin (A), A drainage system sizing compound in which coat ductility contains not less than 500% of water solubility or water dispersion polyurethane tesin (B), and a silane coupling agent (C) is made to adhere, After cutting to predetermined length, are a manufacturing method of a chopped carbon fiber bundle to dry, make coating weight of an ingredient (A) to said carbon fiber bundle into 0.1 - 2.0 mass %, and. In said sizing compound, loadings of an ingredient (B) to the total component amount 100 mass % other than water 70 - 99 mass %, Loadings of an ingredient (C) are made into 1.0 - 10 mass %, coating weight of said sizing compound to said carbon fiber bundle after the ingredient (A) adhesion is made into 1 - 5 mass % with component amounts other than water, and water content of said carbon

fiber bundle at the time of cutting is made into 20 - 50 mass %.

[0012]

A chopped carbon fiber bundle water-system sizing compound of this invention, Coat ductility contains not less than 500% of water solubility or water dispersion polyurethane resin (B), and a silane coupling agent (C), and. Loadings of an ingredient (B) are characterized by loadings of 70 - 99 mass % and an ingredient (C) being 1.0 - 10 mass % to the total component amount 100 mass % other than water.

[0013]

A thermoplastic resin composition of this invention blends thermoplastics and a chopped carbon fiber bundle of above-mentioned this invention, and is characterized by loadings of a chopped carbon fiber bundle being five to 40 mass %. Mold goods of this invention fabricate a thermoplastic resin composition of this invention.

[0014]

[Embodiment of the Invention] .

Hereafter, this invention is explained in detail.

(Chopped carbon fiber bundle)

After making the drainage system sizing compound containing specific polyurethane resin (B) and silane coupling agent (C) adhere to the carbon fiber bundle which carried out adhesion desiccation of water solubility or the water dispersibility epoxy resin (A) and cutting to predetermined length, it makes it come to dry the chopped carbon fiber bundle of this invention.

[0015]

In the chopped carbon fiber bundle of this this invention, "an ingredient (A)" uses the main ingredients of a primary sizing compound, a "drainage system sizing compound" carries out considerable to a secondary sizing compound respectively, and it is characterized by performing two steps of size processings and acquiring a chopped carbon fiber bundle by this invention. The secondary sizing compound itself used by this invention is new.

Although the sizing compound may have been made to adhere in one step using the sizing compound for chopped carbon fiber bundle manufacture as a sizing compound made to adhere once at the time of manufacture of a carbon fiber bundle, Since it must double that the requirements of a sizing compound differ, and for chopped carbon fiber bundle manufacture and a sizing compound must be changed, a sizing compound is not made to adhere in one step, After adhering and drying a primary sizing compound beforehand, two-step size processing in which another secondary sizing compound for chopped carbon fiber bundle manufacture is made to adhere is preferred. Here, a primary sizing compound affects a carbon fiber substrate, a secondary sizing compound affects the condensation characteristic of a carbon fiber bundle aggregate, and it is characteristic in this invention to use a specific thing as

these sizing compounds.

[0016]

<Primary size down stream processing>

When making a primary sizing compound adhere to a carbon fiber bundle, it is important to select coating weight, the adhesion method, drying temperature, etc. suitably, and to make it adhere uniformly. The state where the sizing compound adhered uniformly says the state where the sizing compound has not adhered to a carbon fiber bundle selectively, and has adhered to it uniformly in the shape of an oil film in optical microscope observation.

In this process, it is preferred from a viewpoint of uniform adhesion to perform size processing, where a carbon fiber bundle is opened as much as possible. However, it is preferred to make bunch width / thickness at the time of cutting or more into three so that a postscript may be carried out, but the bunch width / thickness in this stage do not need to be three or more. It is preferred that there is no twist in the carbon fiber bundle at the time of size processing substantially.



Although the sizing compound may have been made to adhere in one step using the sizing compound for chopped carbon fiber bundle manufacture as a sizing compound made to adhere once at the time of manufacture of a carbon fiber bundle, Since it must double that the requirements of a sizing compound differ, and for chopped carbon fiber bundle manufacture and a sizing compound must be changed, a sizing compound is not made to adhere in one step, After adhering and drying a primary sizing compound beforehand, two-step size processing in which another secondary sizing compound for chopped carbon fiber bundle manufacture is made to adhere is preferred. Here, a primary sizing compound affects a carbon fiber substrate, a secondary sizing compound affects the condensation characteristic of a carbon fiber bundle aggregate, and it is characteristic in this invention to use a specific thing as these sizing compounds.

[0016]

<Primary size down stream processing>

When making a primary sizing compound adhere to a carbon fiber bundle, it is important to select coating weight, the adhesion method, drying temperature, etc. suitably, and to make it adhere uniformly. The state where the sizing compound adhered uniformly says the state where the sizing compound has not adhered to a carbon fiber bundle selectively, and has adhered to it uniformly in the shape of an oil film in optical microscope observation.

In this process, it is preferred from a viewpoint of uniform adhesion to perform size processing, where a carbon fiber bundle is opened as much as possible. However, it is preferred to make bunch width / thickness at the time of cutting or more into three so that a postscript may be carried out, but the bunch width / thickness in this stage do not need to be three or more. It is preferred that there is no twist in the carbon fiber bundle at the time of size processing substantially.

[0017]

In this invention, the sizing compound which uses water solubility or a water dispersibility epoxy resin (A) as the main ingredients is used as a primary sizing compound. When using the sizing compound which uses a water dispersibility epoxy resin as the main ingredients, that by which the emulsifier was added is preferred.

This primary sizing compound is preferred from the ability to excel in compatibility and handling nature with a carbon fiber substrate, and converge a carbon fiber bundle in a small quantity. It has the outstanding process permeability -- in next secondary size down stream processing, coiling round of the fiber bundle to a roller with good extraction nature from a bobbin, KENSU, etc. does not generate the carbon fiber bundle processed with this primary sizing compound. Wettability with the secondary sizing compound used by this invention is also good, and since it excels also in compatibility with the constituent (polyurethane resin (B) and silane coupling agent (C)) of a secondary sizing compound, in next secondary size down stream processing, it

becomes possible to make a secondary sizing compound adhere uniformly.

[0018]

Especially as the water solubility or the water dispersibility epoxy resin (A) which is the main ingredients of a primary sizing compound, it is not limited and a publicly known thing can be used. If it can be used by a drainage system, a modified epoxy resin can also be used. One sort of epoxy resins are used independently, and also two or more sorts can also be mixed and used. As for the viewpoints of the workability of next secondary size down stream processing and a cutting process, process permeability, etc. to an epoxy resin, it is more preferred to use a liquefied thing and a solid thing together at a room temperature.

[0019]

As a water-soluble epoxy resin, what has a glycidyl group to the both ends of an ethylene glycol chain, the thing which ethyleneoxide is added to the both ends of bisphenols, such as A type, a female mold, and a smooth S form, and has a glycidyl group to the both ends, etc. are mentioned. What has alicyclic epoxy groups can also be used instead of a glycidyl group. As a water dispersibility epoxy resin, a bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, Phenol novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin, A biphenyl type epoxy resin, a naphthalene skeletal pattern epoxy resin, an aliphatic series system epoxy resin, Dicyclopentadiene type epoxy resin (product HPmade from DIC7200 grade), glycidyl amine type epoxy resin, DPP novolak type epoxy resin (product Epicoat made from JER 157S65 grade), etc. are mentioned. What has alicyclic epoxy groups can also be used instead of a glycidyl group.

Although not limited especially as an emulsifier, an anionic system, a cation system, the Nonion system, etc. can be used. Especially, since the main ingredients (B) of a secondary sizing compound are polyurethane resin of an anionic system or an Nonion system, an anionic system or the Nonion system emulsifier is preferred. Since the stability of a secondary sizing compound is not checked, especially the Nonion system emulsifier is preferred.

[0020]

The coating weight of the ingredient (A) to carbon fiber bundle 100 mass % has preferred 0.1 - 2.0 mass %, and its 0.2 - 1.2 mass % is more preferred. If it is this range, the molecular layer of a wrap ingredient (A) turns into about 1-3 layers in the carbon fiber substrate surface, and it is suitable.

When the coating weight of an ingredient (A) exceeds 2 mass %, there is a possibility that ingredient (A) particles may intervene between carbon fiber, bridging may occur, the motion between textiles may be restrained by the pseudo bonds of textiles, the breadth nature of a fiber bundle may worsen, and the homogeneity of a fiber bundle may be spoiled by extension. The perviousness of the secondary sizing compound made to adhere at a next process is checked, and a possibility that the characteristic as a fiber bundle may get worse also has that

it becomes difficult to acquire a uniform chopped carbon fiber bundle etc. On the other hand, the effect that coating weight makes a primary sizing compound adhere in less than 0.1 mass % is not revealed, and there is a possibility that the carbon fiber bundle excellent in process permeability, handling nature, and compatibility with a secondary sizing compound may no longer be acquired.

[0021]

In manufacturing a chopped carbon fiber bundle with an offline system, it once stores the carbon fiber bundle after primary size processing by bobbin rolling up and KENSU transfer. The method is suitably selected according to the total eyes, workability, etc. of a carbon fiber bundle. A continuous method may be adopted instead of an offline system.

When adopting which method, this invention person by using an epoxy resin system sizing compound as a primary sizing compound, Irrespective of the size of eyes, in the next process, generating of coiling round by the creel and a guide, a fluff, and fly could be controlled, and it found out that it was stabilized and a ***** chopped carbon fiber bundle could be processed at high speed. Being impregnated of the secondary sizing compound used at a next process became very easy, and it found out that a uniform product could be manufactured with high yield.

[0022]

<Secondary size down stream processing>

Next, secondary size processing in which a secondary sizing compound is made to adhere is performed to the carbon fiber bundle which carried out primary size processing as mentioned above. In this invention, it is characterized by coat ductility using not less than 500% of secondary sizing compound in this process.

If it is in the chopped carbon fiber bundle cut short, if bunch width becomes large, it will become easy to carry out a longitudinal crack along textiles orientation, and it is in a difficult tendency to maintain the gestalt at the time of the use under manufacture and after manufacture. Although this was remarkable in especially the ***** carbon fiber bundle, this invention person found out that the shape stability of a ***** carbon fiber bundle was kept effective by using a secondary sizing compound with large intensity, especially coat ductility of the coat formed, as a result of paying his attention to the film forming ability of a secondary sizing compound.

[0023]

It is guessed that the secondary sizing compound is working so that it may be between textiles, a coat may be formed and textiles may be pasted up. And in the chopped carbon fiber bundle pass a cutting process, it seems after secondary size processing that it is in the state where it converged with a tangle of a filament and the cohesive force of the secondary sizing compound. If this invention person was in fiber length's short chopped carbon fiber bundle, he

thought that the focusing forces were largely based on the pseudo bonds between the textiles by the cohesive force of a sizing compound rather than a tangle of a filament. And if the coat ductility of a secondary sizing compound is small as a result of inquiring paying attention to such a point, The shearing force of shock nature is applied in the cutting process and drying process of a carbon fiber bundle, and it becomes easy to generate a longitudinal crack and a fluff, and it found out becoming difficult to produce these problems, so that the coat ductility of the secondary sizing compound was large.

[0024]

It found out that aqueous polyurethane resin (B) with coat ductility (the degree of breaking extension) can use it by a drainage system and specifically as high as the main ingredients of a secondary sizing compound as not less than 500% and a comparatively small coat elastic modulus was the optimal. High textiles crack prevention performance is obtained as coat ductility is not less than 500%. As for coat ductility, it is more preferred that it is not less than 600%. It is preferred that the 100% elastic modulus of a coat is below 120 kgf/cm^2 , and it is more preferred that it is below 70 kgf/cm^2 . If the 100% elastic modulus of a coat is below 120 kgf/cm^2 , the longitudinal crack of the carbon fiber in the cutting process and drying process of a carbon fiber bundle can be controlled more effectively.

[0025]

Here, as aqueous polyurethane resin (B), an ether system, an ester system, a carbonate system, a horse mackerel peat system, etc. can be especially used without restriction. Water-soluble or water-dispersion (water emulsion system) any may be used.

As water dispersibility, any a self-emulsification type and compulsive emulsification type [containing an emulsifier] may be used.

As self-emulsification type polyurethane resin (B), The Nonion system type which introduced the ethyleneoxide block which has compatibility with water into polyurethane resin, the anionic system type which introduced the anionic functional group, Nonion / anion coexistence system type having these both, etc. is mentioned. Since a silane coupling agent (C) is added to a secondary sizing compound in this invention, especially Nonion / Nonion system [which controls condensation of a silane coupling agent (C) and is excellent in emulsion stability], or anion coexistence system type are preferred.

As an emulsifier used for a compulsive emulsification type, although any of the Nonion system, an anionic system, and a cation system may be used, the Nonion system or anionic system which is a common urethane system emulsifier is preferred. Since a silane coupling agent (C) is added to a secondary sizing compound in this invention, the Nonion system, or Nonion / anion coexistence system controls condensation of a silane coupling agent, and emulsion stability is preferred especially from a good point.

It is preferred from a point of the weatherproof improvement in mold goods to use a non-xanthochroism type also in polyurethane resin.

[0026]

When preparing a secondary sizing compound, it is preferred to use polyurethane resin solution or a moisture powder solution (a polyurethane solution is only called hereafter.) for a raw material, but it is preferred to reduce the ingredient which has an epoxy resin and a functional group which has reactivity in a polyurethane solution as much as possible. This is for controlling by primary size processing reactivity with the epoxy resin made to adhere to the carbon fiber bundle surface. By using an aminosilane coupling agent etc., some epoxy resins etc. which exist on the surface of a carbon fiber bundle can be made to be able to construct a bridge, and it can adopt [in / it is publicly known that convergence nature can be improved and / this invention]. However, since there is a possibility of checking control of crosslinking reaction, it is not preferred that the ingredient which has an unfixed quantity of a reactive functional group exists in a sizing compound.

as this polyurethane solution -- the aqueous-urethane-resin hide run series made from the Dainippon Ink chemicals (HW-301, and 311 and 312B.) 337, 111, 112, 920, 930, 935, 940, AP-70, Bon Dick 1940NS, 2210, YUKAREJIN U-004 made from the Yoshimura oil recovery study, 007 and 009, yne PURANIRU DLS made from a Beyer, etc. are mentioned.

[0027]

As for the loadings (when using a polyurethane solution as a raw material, it is a polyurethane resin component amount in this solution) of an ingredient (B), in a secondary sizing compound, it is preferred that it is 70 - 99 mass % to the total component amount 100 mass % other than the water of a secondary sizing compound.

An aqueous-polyurethane-resin ingredient depends this on having played the-like role in the convergence nature of a carbon fiber bundle, and when the loadings cannot give convergence nature sufficient by less than 70 mass % but exceed 99 mass %, there is a possibility that the amount of additive agents which raises an adhesive property with resin may become insufficient.

[0028]

In this specification, the coat performance of a polyurethane solution shall be measured as follows.

First, apply a polyurethane solution with a stretch thinly on a glass plate, at a room temperature, neglect it for 20 hours, carry out predrying, it is made to dry for 5 minutes at 140 ** succeedingly, and the coat of 100-500 micrometers of thickness is formed on a glass plate. The specimen of 100-mm length x20-mm width is cut down from this coat, and ductility and a 100% elastic modulus are measured by making tension speed into 300 mm/min at a room temperature.

[0029]

In this invention, it is characterized by blending the silane coupling agent (C) of the specified quantity besides the above-mentioned ingredient (B) with a secondary sizing compound. One sort of silane coupling agents are used independently, and also two or more sorts can also be mixed and used.

Especially as an ingredient (C), an epoxysilane system, an aminosilane system, and a vinylsilane system are preferred also in a silane coupling agent. In an epoxysilane system, as an epoxy group of a silane compound, a glycidyl group, alicyclic epoxy groups, etc. are preferred, and A-Nippon Unicar 186, A-187, AZ-6137, and AZ-6165 grade are concretely mentioned as this silane coupling agent. As an aminosilane system, what has the 1st class amine, secondary amine, or its both sides is mentioned, and A-Nippon Unicar 1100, A-1110, A-1120, Y-9669, and A-1160 grade are mentioned concretely. As a vinylsilane system, what has a vinyl group and an methacrylic group is mentioned, and A-Nippon Unicar 151, A-171, A-172, A-2171, A-174, Y-9936, and AZ-6134 grade are mentioned concretely.

[0030]

Although the silane coupling agent was used for processing of glass fiber strengthening composite, also in the carbon fiber reinforced composite which uses thermoplastics as matrix resin, this invention person raised interfacial surface tension, and it found out that it was dramatically effective in obtaining the composite excellent in the mechanical physical property. Although it is thought in glass fiber strengthening composite that it works effective in compatibility with a glass fiber substrate, In carbon fiber reinforced composite, since the grade of the effect changes with matrix resin to be used, it is imagined as that which is effective against the interaction with matrix resin rather than the carbon fiber substrate.

[0031]

As for the addition of a silane coupling agent (C), it is preferred that it is 1.0 - 10 mass % to the total component amount (total amount of solid content) 100 mass % other than the water of a secondary sizing compound, and it is more preferred that it is 2 - 6 mass %. If an addition is more than 1.0 mass %, the mechanical physical property improved effect of the composite by addition of a silane coupling agent (C) will be revealed. On the other hand, when 10 mass % is exceeded, the Silang bridge construction of a silane compound advances, the convergence state of a fiber bundle becomes it is hard and vulnerable, and there is a possibility of becoming easy to generate a longitudinal crack.

[0032]

After not limiting the adhesion method in particular of a secondary sizing compound, making some rolls immersed into a secondary sizing compound and carrying out surface transfer, The immersion system etc. which make the touch-roll method which contacts a carbon fiber bundle on this roll, and is made to adhere to it, and a carbon fiber bundle immersed into a direct

secondary sizing compound, pass a nip roll if needed after that, and control coating weight are held. A touch-roll method is especially preferred and the method which contacts a carbon fiber bundle to two or more touch rolls further, and is made to adhere in two or more steps is preferred especially from coating weight or a viewpoint of bunch width control.

[0033]

It is preferred to control so that the coating weight of the secondary sizing compound to carbon fiber bundle 100 mass % after primary size processing becomes 1 - 5 mass % with component amounts other than water. There is a possibility that sufficient convergence nature may not be obtained for the coating weight of a secondary sizing compound in a next cutting process and drying process by less than 1 mass %, but a textiles crack and a fluff may occur, and a trouble may occur at the time of an extrusion machine injection. On the other hand, although it will become good [the permeability of a next process] since focusing forces become strong if coating weight exceeds 5 mass %, the uniform distribution to resin within an extrusion machine becomes difficult, and there are an appearance defect of mold goods and a possibility of causing the fall of the mechanical physical property by distributed spots.

[0034]

<Cutting process>

After making a secondary sizing compound adhere to a carbon fiber bundle as mentioned above, the carbon fiber bundle which is in a damp or wet condition successively is cut, and it is considered as the gestalt of a chopped carbon fiber bundle.

It uses that the cutting process in this invention absorbs the convergence effect of the carbon fiber by the surface tension of the secondary sizing compound containing water, and the shearing force of the shock nature at the time of cutting in the flexible state of a damp or wet condition, and prevents a textiles crack.

[0035]

The damp or wet condition of the carbon fiber bundle at the time of cutting has preferred 20 - 50 mass % at water content, and is more preferred. [of 25 - 40 mass %] There is a possibility that water content may become easy to generate a textiles crack and a fluff in less than 20 mass % at the time of cutting. Since it will be in the state where water adhered to the fiber surface superfluously if water content exceeds 50 mass %, carbon fiber converges round with the surface tension of water, and there is a possibility that the occurrence frequency of blinding of Miss Katt and an edge may become high at the time of cutting. Therefore, in previous secondary size down stream processing, it is important by adjusting and processing constituent concentration and coating weight other than water that the moisture content in a carbon fiber bundle is held in the continuing cutting process at 20 - 50 mass %.

Simultaneously, it is necessary to adjust the concentration of a secondary sizing compound so that the coating weight of a secondary sizing compound may become 1 - 5 mass % like the

above-mentioned. In order to adjust water content if needed, adding processing by water or a secondary sizing compound may be performed before cutting.

[0036]

Although there is no restriction in particular as cutting systems, a rotary-cutter method etc. are preferred. As fiber length (chopped carbon fiber length) after cutting, 2-15 mm is preferred, and 6-12 mm is more preferred. In a rotary-cutter method, cut length can be adjusted by adjusting the tooth point interval of the device to be used.

[0037]

Since will cut with a rotary-cutter method if fiber bundle thickness becomes thick too much, produce *****, or carbon fiber coils around a rotor, and it becomes operation impossible or the defect of shape after cutting arises, the thinner one of fiber bundle thickness is advantageous. When the eyes of a carbon fiber bundle are the ***** carbon fiber bundles of more than 1.5 g/m, it is important to make a carbon fiber bundle open as much as possible, and to make a secondary sizing compound adhere uniformly to the inside of a fiber bundle. Therefore, it is preferred to make it run so that there may be no twist in the carbon fiber bundle after size processing substantially, controlling using a guide roll, a comb guide, a spreader bar, etc., so that the bunch width / thickness of the carbon fiber bundle before and behind secondary size down stream processing become large.

[0038]

That is, it is preferred to make bunch width extremely narrow and not to make it the shape of a round cross section or the shape of an elliptical cross section (***** thing which is not made cylindrical) and to control bunch width so that bunch width / thickness specifically becomes three or more. There is no possibility of reaching the fiber bundle thickness which Miss Katt in the cutting process in a rotary cutter generates notably as bunch width / thickness is three or more. When bunch width / thickness exceeds 10, thickness becomes thin too much, it becomes easy to produce the longitudinal crack of a carbon fiber bundle after cutting, and Miss Katt at the time of cutting has a possibility that next process permeability may get worse, although it becomes difficult to produce. In order to extend a ***** carbon fiber bundle thinly just like a general-purpose type and to cut it, the carbon fiber number which can be processed decreases simultaneously, in order to compensate the decrement, broad-izing of a cutter or improvement in the speed of processing speed is needed, and there is a possibility of causing decline in the load of an equipment surface or productive efficiency. Therefore, it is preferred to adjust the width of the guide which accompanies a rotary cutter so that bunch width / thickness may be set to 3-10, and to control the bunch width of a chopped carbon fiber bundle. If it is in a ***** carbon fiber bundle with a natural thing, carbon fiber width has spread, and since a fiber bundle will be in the state where it was folded up, in the guide of a rotary cutter, it will be adjusted in the direction which narrows bunch width.

[0039]

<Drying process>

Next, the chopped carbon fiber bundle after cutting is dried. A hot-air-drying method etc. are mentioned as a drying method. When adopting a hot-air-drying method, in order to raise the evaporation efficiency of moisture and to prevent adhesion of chopped carbon fiber bundles, it is preferred to dry transporting in the state where it was made to vibrate. If the vibration at the time of desiccation is too strong, it will become easy to generate a textiles crack and bunch width / thickness of the rate of less than three chopped carbon fiber bundle will increase. If vibration is too weak, the pseudo bonds of textiles will happen and it will become dumpling-like. Therefore, it is necessary to set it as a suitable frequency condition. It is more preferred to carry out oscillating desiccation, making a mesh diaphragm top it not only to to eliminate the subdivided chopped carbon fiber, but transport, in order to improve as a hot wind. In order to raise drying efficiency, auxiliary means, such as infrared radiation, may be used together.

The chopped carbon fiber bundle of this invention is completed as mentioned above.

[0040]

According to this invention chopped carbon fiber bundle and a manufacturing method for the same, the chopped carbon fiber bundle which was excellent in shape stability and was excellent in the handling nature at the time of fiber reinforcement composite manufacture can be provided. Eyes of this invention are especially effective to the ***** chopped carbon fiber bundle of more than 1.5 g/m, stabilization of the manufacturing process and quality improvement can be realized, and the chopped carbon fiber bundle excellent in economical efficiency possible [mass production correspondence] and cheap can be provided.

[0041]

<A thermoplastic resin composition, mold goods>

The thermoplastic resin composition of this invention can be provided by kneading the chopped carbon fiber bundle of this invention with thermoplastics. It is preferred to obtain the pellet which supplies the chopped carbon fiber bundle of this invention to an extrusion machine, kneads with thermoplastics, pelletizes here, and consists of a thermoplastic resin composition of this invention. The mold goods (fiber reinforcement composite) of this invention can be provided by fabricating the thermoplastic resin composition of this invention with publicly known molding methods, such as injection molding process.

[0042]

If it hits preparing the thermoplastic resin composition of this invention, it is preferred to make the loadings of the chopped carbon fiber bundle of this invention into 5 - 40 mass % to total amount 100 mass % of a constituent. By making the loadings of the chopped carbon fiber bundle of this invention more than 5 mass %, the mechanical physical property improved effect of the mold goods by addition of a chopped carbon fiber bundle is notably revealed. If 40 mass

% is exceeded, the effect beyond it will not be acquired, and the process stability at the time of pellet manufacture falls, the textiles content spots of a pellet, etc. arise, and there is a possibility that the quality stability of mold goods may get worse.

[0043]

As thermoplastics used by this invention, although there is no restriction in particular, from a viewpoint of compatibility with polyurethane resin (B) which is the main ingredients of a secondary sizing compound. Either is preferred among polycarbonate resin, ABS plastics, an AS resin, POM resin, polypropylene resin, PPS resin, PES resin, PEI resin, Nylon, and these alloy system resin.

[0044]

Since the thermoplastic resin composition and mold goods of this invention are obtained using the chopped carbon fiber bundle of this invention, they are excellent in a mechanical physical property, and they become the thing excellent in productivity and economical efficiency.

[0045]

[Example]

Next, the example and comparative example concerning this invention are explained.

[0046]

(Examples 1-5, comparative examples 1-7)

<Manufacture of a chopped carbon fiber bundle>

The chopped carbon fiber bundle was manufactured as follows using the carbon fiber bundle of marketing which consists of 12000 or 50000 filaments which use poly acrylic fibers as a raw material.

First, primary size processing in which a primary sizing compound was made to adhere to the carbon fiber bundle of a raw material was performed, after desiccation, it rolled round in the bobbin and the continuation carbon fiber bundle was acquired. As a primary sizing compound, the epoxy system sizing compound of the following presentations was prepared and used. In the comparative example 4, this processing was not performed but it advanced to the following process.

Base resin

- Product made from Japan Epoxy Resin "Epicoat 828" 50 mass parts
- Product "Epicoat 1001" made from Japan Epoxy Resin 30 mass parts

Emulsifier

- Product made from Asahi Electrification "Pluronic F88" 20 mass parts

Next, after passing the opening bar and the carbon fiber width regulation bar alternately with multiple times and considering it as predetermined carbon fiber width, secondary size processing in which a secondary sizing compound was made to adhere was performed. As a secondary sizing compound, six kinds of sizing compound a-f were prepared and used. A

presentation and physical properties of the each second sizing compound are shown in Table 1. The moisture content was adjusted in use and secondary sizing compound concentration was adjusted. Following either was adopted as a method to which a secondary adhesion agent is made to adhere.

Touch-roll method: After immersing some rolls in the secondary sizing compound tub and transferring to a roll surface, secondary size processing was performed by contacting a carbon fiber bundle to this roll surface. It applied to the 2nd page of the rear surface of a carbon fiber bundle using two touch rolls.

Immersion system: Secondary size processing was performed by making a carbon fiber bundle directly immersed via two rolls into a secondary sizing compound tub. Processing by a nip roll was not performed after immersion.

[Table 1]

| 二次サズ"剤の種類 | a | b | c | d | e | f |
|-------------------------------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|-------------|
| ポリウレタン樹脂(B)溶液 | | | | | | |
| 種類 | HW-930 | HW-920 | HW-930 | HW-980 | HW-930 | HW-930 |
| 付着性 | ノオソ/ アコソ | アコソ | ノオソ/ アコソ | アコソ | ノオソ/ アコソ | ノオソ/ アコソ |
| 皮膜伸度(%) | 600 | 800 | 600 | 220 | 600 | 600 |
| 100%弾性率(kgf/cm ²) | 20 | 10 | 20 | 132 | 20 | 20 |
| 水性ポリウレタン成分量 (質量%) | 97 | 95 | 97 | 97 | 100 | 85 |
| ジラノカップアリゾ"剤(C) | | | | | | |
| 種類 | A-187 | A-187 | A-1100 | A-187 | — | A-187 |
| 添加量(質量%) | 3 | 5 | 3 | 3 | — | 15 |

In Table 1, each cable address shows the following polyurethane resin solutions or silane coupling agents.

HW-930: The product made from the Dainippon Ink chemicals "aqueous-urethane-resin hide run series HW-930"

HW-920: The product made from the Dainippon Ink chemicals "aqueous-urethane-resin hide run series HW-920"

HW-980: The product made from the Dainippon Ink chemicals "aqueous-urethane-resin hide run series HW-980"

A-187: "Epoxysilane system silane coupling agent A-187" by Nippon Unicar

A-1100: "Aminosilane system silane coupling agent A-1100" by Nippon Unicar

In Table 1, "the amount of aquosity polyurethane components", The loadings (mass %) and "the addition of a silane coupling agent" to the total component amount 100 mass % other than the water of the secondary sizing compound for water solubility or water-dispersion-polyurethane-tesin Sumishige mean the addition (mass %) to the total component amounts other than the water of the secondary sizing compound for silane coupling agent Sumishige. Next, the chopped carbon fiber bundle was acquired by cutting a carbon fiber bundle to predetermined length using a rotary cutter, supplying to a floor vibration type hot air drying furnace continuously finally, and making it dry at 200 **. In the comparative example 7, it cut after desiccation.

[0047]

<Manufacture of a pellet and mold goods>

Melting mixing of the chopped carbon fiber bundle and thermoplastics which were obtained was carried out with 30 mm of side feeding type vent twin screw extruder, and it extruded to strand shape, and after water cooling, it cut to the pellet type and the pellet was obtained. This pellet was fabricated with the back injection molding machine dried enough, and mold goods (fiber reinforcement composite) were obtained. As kinetic property of these mold goods, it bent with tension physical properties and physical properties were respectively measured based on JIS K7113 and JIS K7203.

[0048]

The kind of the carbon fiber bundle of the raw material used in each example and a comparative example and its physical properties, and secondary sizing compound and its concentration and emulsion stability, the adhesion method of a secondary sizing compound, and the fiber length (fiber length of a chopped carbon fiber bundle) after cutting are shown in Table 2 and Table 3.

The strand physical properties of the carbon fiber bundle of a raw material, coating weight of a primary sizing compound, The result of having evaluated the coating weight of a secondary sizing compound, the physical properties of the carbon fiber bundle after secondary size processing, the process permeability of secondary size down stream processing, the water content at the time of cutting, the process permeability of a cutting process, and the appearance of the acquired chopped carbon fiber bundle is shown according to Table 2 and Table 3. The strand physical properties of the carbon fiber bundle were measured based on JIS R7601. The coating weight of the sizing compound was measured based on the extraction method of JIS R7601.

The evaluation result of the kind of thermoplastics used at the time of pellet manufacture and the loadings of a chopped carbon fiber bundle, an extrusion machine injection situation, and

mold goods is shown according to Table 2 and Table 3.

[0049]

[Table 2]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 炭素繊維束 | | | | | |
| 種類 | TR30S | TR30L | TR30S | TR30L | TR30L |
| ワイヤー数 | 12000 | 50000 | 12000 | 50000 | 50000 |
| 目付(g/m) | 0.80 | 3.40 | 0.80 | 3.40 | 3.40 |
| ストラット強度(MPa) | 4500 | 4400 | 4500 | 4400 | 4400 |
| ストラット弾性率(GPa) | 240 | 235 | 240 | 235 | 235 |
| 一次サイズ処理工程 | | | | | |
| 一次サイズ剤の付着量(質量%) | 1.0 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| 二次サイズ処理工程 | | | | | |
| 二次サイズ剤の種類 | a | a | a | b | c |
| 二次サイズ剤濃度(質量%) | 6.0 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| 二次サイズ剤の乳化安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 付着方式 | タッパール | タッパール | タッパール | タッパール | タッパール |
| 二次サイズ剤の付着量(質量%) | 2.5 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 2.3 |
| 処理後の束幅(mm) | 8 | 20 | 8 | 20 | 20 |
| 処理後の束幅/厚み(比) | 4 | 6 | 4 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 切断工程 | | | | | |
| 切断時の含水率(質量%) | 42 | 35 | 38 | 35 | 35 |
| 切断後の繊維長(mm) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| ショット炭素繊維束の外観 | 割れなし | 割れなし | 割れなし | 割れなし | 割れなし |
| ペレット製造 | | | | | |
| 熱可塑性樹脂の種類 | TC-7F | TC-7F | PC | TC-7F | TC-7F |
| 炭素繊維束の配合量(質量%) | 30 | 30 | 20 | 30 | 30 |
| 押出機投入状況 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 成形品の評価結果 | | | | | |
| 引張り破断強度(MPa) | 150 | 160 | 170 | 150 | 140 |
| 曲げ強さ(MPa) | 240 | 250 | 250 | 240 | 250 |
| 曲げ弾性率(MPa) | 18600 | 18000 | 11300 | 17500 | 18500 |

[0050]

[Table 3]

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 |
|-------------------|-------------------|----------|------------|----------------------------|----------------------------|----------|-----------|
| 炭素繊維束 | | | | | | | |
| 種類 | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S | TR30S |
| フィラメント数 | 12000 | 12000 | 50000 | 50000 | 50000 | 50000 | 50000 |
| 目付(g/m) | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| ストラット強度(MPa) | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 | 4500 |
| ストラット弾性率(GPa) | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| 一次リサイクル工程 | | | | — | | | |
| 一次リサイクル剤の付着量(質量%) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 二次リサイクル工程 | | | | | | | |
| 二次リサイクル剤の種類 | d | e | a | a | a | f | a |
| 二次リサイクル剤濃度(質量%) | 6.0 | 6.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 二次リサイクル剤の乳化安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 付着方式 | タップル | タップル | 浸漬式 | タップル | タップル | タップル | タップル |
| 二次リサイクル剤の付着量(質量%) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 処理後の束幅(mm) | 8 | 8 | 4 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 処理後の束幅/厚み(比) | 4 | 4 | 断面略 円形状 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | 良好 | 0-ル上に 毛羽付着 ・ 巻き付き | 0-ル上に 毛羽付着 ・ 巻き付き | 良好 | 良好 |
| 切断工程 | | | | | | | |
| 切断時の含水率(質量%) | 42 | 42 | 83 | 34 | 25 | 25 | 乾燥後 切断 |
| 切断後の繊維長(mm) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | — |
| 工程通過性 | 良好 | 良好 | ミカ外 多発 | ミカ外 多発 | ミカ外 多発 | 良好 | 裁断 不可 |
| チャップト炭素 繊維束の外観 | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 割れ なし | 割れ なし | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 割れ多発 ・ 毛羽発生 | 硬い 集束 | — |
| ペレット製造 | | | | | | | |
| 熱可塑性樹脂の種類 | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | TC-7F | — |
| 炭素繊維束の配合量(質量%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | — |
| 押出機投入状況 | 滞留 あり | 良好 | 良好 | 滞留 あり | 滞留 あり | 良好 | — |
| 成形品の評価結果 | | | | | | | |
| 引張り破断強度(MPa) | 140 | 130 | 100 | 110 | 100 | 70 | — |
| 曲げ強さ(MPa) | 220 | 200 | 150 | 170 | 150 | 120 | — |
| 曲げ弾性率(GPa) | 18000 | 18000 | 15000 | 15000 | 15000 | 1000 | — |

In Table 2 and Table 3, each cable address shows the following.

TR30S: The carbon fiber bundle by Mitsubishi Rayon Co., Ltd. "pyro philharmonic TR30S"

TR30L: The carbon fiber bundle by Mitsubishi Rayon Co., Ltd. "pyro philharmonic TR30L"

TC-7F: Polycarbonate by Mitsubishi Rayon Co., Ltd., and alloy resin of ABS "diagram alloy TC-7F"

PC: Polycarbonate by Mitsubishi engineering plastics incorporated company "nova REXX 7025A"

As for "secondary sizing compound concentration", the total component amounts (mass %) other than the water to a secondary sizing compound total amount and "the loadings of a carbon fiber bundle" at the time of pellet manufacture as used in Table 2 and Table 3 mean the loadings (mass %) of the chopped carbon fiber bundle in a pellet.

[0051]

Using the primary sizing compound which uses water solubility or a water dispersibility epoxy resin (A) as the main ingredients, as shown in Table 2 and Table 3, perform primary size processing and it ranks second so that sizing compound coating weight may become 0.6 - 1.0 mass %, Coat ductility contains 600 to 800%, and an elastic modulus contains the water solubility or water dispersion polyurethane resin (B), and the silane coupling agent (C) of 10 - 20 kgf/cm² 100%, and. The loadings of the ingredient (B) to the total component amount 100 mass % other than water are 95 - 97 mass %, After the addition of an ingredient (C) performs secondary size processing using the secondary sizing compound of 3 - 5 mass % so that sizing compound coating weight may become 2.3 - 2.5 mass %, In Examples 1-5 which cut, made it dry and manufactured the chopped carbon fiber bundle, it was satisfactory to secondary size down stream processing or a cutting process in any way, and process permeability was very good. The acquired chopped carbon fiber bundle does not have appearance defects, such as a textiles crack, was excellent in shape stability, and excellent in the handling nature at the time of fiber reinforcement composite manufacture.

Mix the acquired chopped carbon fiber bundle with thermoplastics, and. By making the loadings of a chopped carbon fiber bundle into 20 - 30 mass %, tension breaking strength was as high as 140 - 170MPa, bending strength was as high as 240 - 250MPa, the rate of bending flexibility was as high as 11300 - 18600MPa, and the fiber reinforcement composite excellent in kinetic property was able to be obtained. The injection to the extrusion machine at the time of kneading thermoplastics and a chopped carbon fiber bundle was also satisfactory in any way, and good.

In particular, in Examples 2, 4, and 5, although eyes manufactured using the ***** carbon fiber bundle of more than 1.5 g/m, such a good result was obtained and it became clear that this invention was preferred also to a ***** carbon fiber bundle.

[0052]

On the other hand, the secondary sizing compound in which coat ductility uses less than 500% as the main ingredients, and an elastic modulus carries out polyurethane resin of 120 kgf/cm^2 ² ** 100% is prepared, The textiles crack and the fluff were observed by the acquired chopped carbon fiber bundle in the comparative example 1 which performed secondary size processing, and shape stability was poor. Stagnation was seen at the time of the injection to the extrusion machine at the time of kneading thermoplastics and a chopped carbon fiber bundle.

The fiber reinforcement composite obtained in the comparative example 2 which prepared the secondary sizing compound, without adding a silane coupling agent (C), and performed secondary size processing had tension breaking strength and low bending strength, and its kinetic property was poor.

In the comparative example 3 which made water content at the time of cutting more than 50 mass %, the fiber bundle shape at the time of cutting turned into section approximate circle shape (bunch width / thickness is the abbreviation 1), and Miss Katt occurred frequently in the cutting process. The obtained fiber reinforcement composite had tension breaking strength and low bending strength, and its kinetic property was poor.

[0053]

In the comparative example 4 which did not perform primary size processing, and the comparative example 5 which made coating weight of the primary sizing compound more than 2.0 mass %, fluff adhesion of a up to [a roll] and coiling round were seen in secondary size down stream processing, and Miss Katt occurred frequently in the cutting process. The textiles crack and the fluff were observed by the acquired chopped carbon fiber bundle, and shape stability was also poor. Stagnation was seen at the time of the injection to the extrusion machine at the time of kneading thermoplastics and a chopped carbon fiber bundle. The obtained fiber reinforcement composite had tension breaking strength and low bending strength, and its kinetic property was poor.

Make coating weight of a primary sizing compound into more than 2.0 mass %, and the loadings of the ingredient (C) to the total component amounts other than water prepare more than 10 mass% of secondary sizing compound, The fiber reinforcement composite obtained by remarkable hard convergence being looked at by the acquired chopped carbon fiber bundle in the comparative example 6 which performed secondary size processing had the remarkably low rate of bending flexibility, and tension breaking strength and its bending strength were also low, and its kinetic property was poor.

After making coating weight of the primary sizing compound into more than 2.0 mass % and performing secondary size processing, in the comparative example 7 which cut after making it dry, the fiber bundle became section approximate circle shape after desiccation, and cutting of the carbon fiber bundle was not completed.

[0054]

[Effect of the Invention]

As explained in full detail above, according to this invention, the means which can acquire the chopped carbon fiber bundle which was excellent in shape stability, was excellent in the handling nature at the time of fiber reinforcement composite manufacture, and was excellent in economical efficiency can be provided. Especially, eyes are preferred for this invention to the ***** carbon fiber bundle of more than 1.5 g/m, and it can realize stabilization of the manufacturing process, and quality improvement.

[Translation done.]